

化合物 V: 无色针晶, $C_{32}H_{52}O_2$, $M^+ 468$, mp151℃, 其 IR、 1H 、 $^{13}CNMR$ 数据与文献^[5]报道的达玛二烯乙酸酯一致。

化合物 VI: 淡黄色油状物, $C_{21}H_{38}O_4$, $M^+ 354$ 。其 IR、EI-MS 数据与文献^[12]报道的亚油酸甘油酯一致。

化合物 VII: 淡黄色油状物, $C_{39}H_{68}O_5$, $M^+ 618$, 其 IR、 $^{13}CNMR$ 数据与文献^[1,3]报道的双亚油酸甘油酯一致。

化合物 VIII: 白色粉末, mp296℃~297℃, IR、MS 及 1H 、 $^{13}CNMR$ 与胡萝卜甙对照, 混合熔点不下降。

化合物 IX: 无色针晶, mp170℃, IR、MS 及 1H 、 $^{13}CNMR$ 与豆甾醇对照一致, 混合熔点不下降。

致谢: 植物化学开放实验室仪器分析组测定所有光谱。

参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 下册. 上海: 上海人民出版社, 1977. 1585
- 2 Bohlmann F, et al. Chem Ber, 1969, 102: 864
- 3 沈佩琼, 等. 云南植物研究, 1984, 6(2): 223
- 4 江 滨, 等. 云南中医学院学报, 1988, 11(3): 376
- 5 Talapatra S K, et al. Aust J Chem, 1974, 27: 1137

(1996-02-02 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Veined Inula (*Inula nervosa*)

Fan Duoqing, Luo Shide, Wang Huiling, et al

Nine compounds were isolated from *Inula nervosa* Wall. . On the basis of chemical evidences and spectral analysis, they were elucidated as 7, 8-dihydroxy-isobutyryl thymol (I), 2, 4-dimethyl-6-(3'-methyl-isobutenyl-5'-isopropyl)-phenyl-3, 5-hexan-dione (II), isobutyryl thymol (III), thymol (IV), damma-diene acetate (V), 1-glyceryl-monolinoleate (VI), 1, 3-glyceryl-dilinoleate (VII), daucosterol (VIII) and stigmasterol (IX). I and II were new compound.

毛花猕猴桃地上部分化学成分的研究

新乡医学院化学教研室(453003)

广西师范学院应用化学研究所

广西大学化学系

白素平* 李长正

黄初升

陈希慧

摘 要 从毛花猕猴桃 *Actinidia eriantha* 的地上部分分得 5 个化合物, 经理化常数分析和光谱数据鉴定为 2 α , 3 α , 24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸(I), 2 α , 3 β , 24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸(II), 熊果酸(III), β -谷甾醇(IV)和 β -胡萝卜甙(V)。以上均为首次从该植物地上部分获得。

关键词 毛花猕猴桃 三萜 抗癌

毛花猕猴桃 *Actinidia eriantha* Benth 为猕猴桃科猕猴桃属落叶藤本植物。民间用其根治疗胃癌、鼻咽癌、乳腺癌^[1]等, 药理研究也表明确有抗癌活性^[2]。前文^[3,4]已报道了其根部的化学成分。现报道从该植物的地上部分分得的 5 个化合物的分离与鉴定。

1 仪器与材料

X-4 型显微熔点测定仪(温度计未校正); Bruker WH-90, Bruker WH-250 型核磁共振仪, 溶剂为 $C_5H_5N-d_5$, 内标为 TMS; NICOLET-FT-IR-TDX 红外光谱仪(KBr 压片); Nat4510(EI)型质谱仪; 柱层析, 薄层层

* Address: Bai Suping, Department of Chemistry, Xinxiang Medical College, Xinxiang

析硅胶均由青岛海洋化工厂出品。广西龙胜县农业局农艺师陈现姣提供毛花猕猴桃植物样品,广西植物研究所分类室帮助鉴定。

2 提取和分离

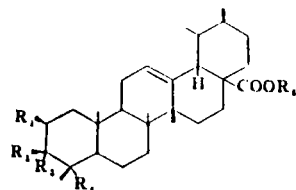
毛花猕猴桃地上部分粉末 2 kg,用工业酒精(95%)室温浸泡 3 次,浓缩回收溶剂得浸膏 60 g。浸膏依次用石油醚、乙酸乙酯、甲醇萃取,取乙酸乙酯部分浸膏 5.3 g(A)和甲醇部分浸膏 25.1 g(B)。

A 进行硅胶柱层析,先用石油醚洗脱,然后用苯-丙酮梯度洗脱,得 3 个结晶性化合物Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ。B 用 CHCl_3 -MeOH 梯度洗脱,经反复硅胶柱层析,最后用制备薄层层析(CHCl_3 -MeOH=9:1 展开)得化合物 I 和 II。

3 鉴定

化合物 I、II 和 III 经 Liebermann-Burchard 反应呈阳性,示为三萜。其质谱(EIMS)以及乙酰化产物 Ia 和 IIa 质谱基峰均为 m/z 248,而甲酯化产物 Ib、IIb 质谱基峰为 m/z 262,并于 m/z 203,189,133 出现碎片离子峰,是 12-烯齐墩果烷和 12-烯乌苏烷型化合物发生 RDA 裂解产生的缘故。其 $^1\text{H-NMR}$,于 2.60~2.66 ppm 处有一质子的二重峰信号,偶合常数为 10.5 Hz,是 12-烯-28-乌苏酸 C_{18} 位质子的特征信号^[5],由此可推测其具有 12-烯-28-乌苏酸骨架结构。化合物 I~III, Ia, Ib, IIa 和 IIb 结构式见图 1。

I 为无色簇状晶体, $\text{mp} 288^\circ\text{C} \sim 290^\circ\text{C}$, $\text{Rf} 0.42$ (CHCl_3 - $\text{CH}_3\text{OH}=9:1$); IR 在 $3450 \sim 3400\text{cm}^{-1}$, 1695cm^{-1} 吸收峰示有 $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, 1645cm^{-1} 示有 $>\text{C}=\text{C}<$ 。质谱给出分子离子峰 M^+ (m/z) 488,并根据元素分析结果得分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$ 。晶体 I 的乙酰化产物 Ia 的 $^1\text{H-NMR}$ 有 3 个乙酰基信号,示有 3 个羟基存在。Ia 的 $^1\text{H-NMR}$ 在 4.00 和 4.20 ppm 处出现一组 AB4 重峰, $J=11.8\text{ Hz}$,示 C_4 位存在一乙酰亚甲基(即 $-\text{CH}_2\text{OAc}$),且处于竖立键上(C_4 位的乙酰亚甲基如处于平伏



	I	Ia	Ib	II	IIa	IIb	III
R_1	OH	OAc	OH	OH	OAc	OH	H
R_2	OH	OAc	OH	H	H	H	H
R_3	H	H	H	OH	OAc	OH	OH
R_4	CH_2OH	CH_2OAc	CH_2OH	CH_2OH	CH_2OAc	CH_2OH	CH_3
R_5	H	H	Me	H	H	Me	H

图 1 化学结构式

键,其亚甲基质子信号在 3.77~3.80 ppm 处^[6]。Ia C_3 位质子于 5.31 ppm 处裂分为两重峰, $J=3.0\text{ Hz}$,示化合物 I 的 C_3 位羟基为 α 取代^[7]($3\beta\text{-OH}$ 乙酰化后,同碳质子的化学位移通常在 4.85 ppm 以下),且说明邻位 C_2 只有一个质子,质子(C_2 和 C_3)偶合为 a-e 偶合,所以 C_2 的取代羟基为 $2\alpha\text{-OH}$,由此确定 I 的结构式为 $2\alpha, 3\alpha, 24$ -三羟基-12-烯-28-乌苏酸。此化合物的甲酯衍生物(即 Ib)曾由日本学者从 *Rhododendron japonicum* 中分离而确定了 I 的结构^[8]。I 的 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): 0.95, 1.00, 1.10, 1.45 (18 H, s, $\text{C}_6\text{-CH}_3$); 2.61 (1 H, $J=10.5\text{ Hz}$, $\text{C}_{18}\text{-H}$); 4.15, 4.50 (1 H, d, $J=11.8\text{ Hz}$, $\text{C}_{24}\text{-H}$); 4.20 (1 H, brs, $W_{1/2}=4\text{ Hz}$, $\text{C}_{3\beta}\text{-H}$); 4.43 (1 H, m, $\text{C}_{2\beta}\text{-H}$); 5.44 (1 H, brt, $W_{1/2}=7\text{ Hz}$, $\text{C}_{12}\text{-H}$), $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)见表 1。

Ia (I 的乙酰化产物): 15mg I 按常法乙酰化处理得乙酰化产物 Ia (16 mg)。IR cm^{-1} : 3430~3000, 1697, 1743, 1720, 1250, 1220。EIMS m/z : 614 (M^+), 248 (base peak), 203, 189, 133。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0.76, 0.97, 1.05, 1.12, 1.25, 1.57 (18 H, s, $6\times\text{CH}_3$); 2.18 (1 H, d, $J=12\text{ Hz}$, $\text{C}_{18}\text{-H}$); 2.13, 2.08, 1.96 (3 H, s, $\text{CH}_3\text{-C}\leq\text{O}$); 4.00, 4.20 (1 H, d, $J=11.8\text{ Hz}$, $\text{C}_{24}\text{-H}$); 5.13 (1 H, m, $\text{C}_{2\beta}\text{-H}$); 5.23 (1 H, m, $W_{1/2}=7\text{ Hz}$, $\text{C}_{12}\text{-H}$); 5.31

(1H, brs, $W_{1/2}=5\text{Hz}$, $C_{3\beta}\text{-H}$)。

I b(I 的甲酯化产物): 17 mg I, 2 mL 丙酮, 20 mg 无水 K_2CO_3 和 1 mL 碘甲烷, 回流反应完全后, 过滤、回收溶剂, 甲醇重结晶得无色针状晶体, mp $190^\circ\text{C}\sim 193^\circ\text{C}$; IR cm^{-1} : 3410~3330, 1724, 1228; MS m/z : 502(M^+), 262 (base peak), 203, 189, 133; $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$): 0.71, 0.93, 1.09, 1.13 (18 H, s, $6\times CH_3$), 2.25 (1 H, d, $J=10.0\text{ Hz}$, $C_{18}\text{-H}$), 3.45 (1 H, d, $J=11.5\text{ Hz}$, $C_{24}\text{-H}$), 3.59 (3 H, s, OCH_3), 3.74~3.41 (3 H, m), 5.26 (1 H, m, $W_{1/2}=7.0\text{ Hz}$, $C_{12}\text{-H}$)。

II: 白色固体(甲醇), Rf 0.31 ($CHCl_3\text{-CH}_3OH=9:1$), 质谱给出分子离子峰 m/z 为 488, 其 MS、IR 与 I 极为相似, 说明 II 可能是 I 的立体异构体。II 的乙酰化产物 II a 也呈现出 3 个乙酰基信号 (1.97, 2.05, 2.05 ppm), 示 II 中存在 3 个羟基。II 的 $^1\text{H-NMR}$ 在 3.67 ($J=13.0\text{ Hz}$) 出现 C_3 质子的二重峰信号, 偶合裂分说明 C_2 有羟基取代, 偶合常数的大小表明 C_2, C_3 质子为 a-a 偶合, 故羟基构型为 $2\alpha\text{-OH}, 3\beta\text{-OH}$ 。II a 的 $^1\text{H-NMR}$ 4.82 ($J=10.6\text{ Hz}$) ppm 的二重峰也说明 C_3 的羟基是取代在 β -位。II a 的 $^1\text{H-NMR}$ 在 4.22 ppm 有一质子信号, 说明 II 的另一羟基取代在 C_{24} 位。由此确定 II 的结构式为 $2\alpha, 3\beta, 24\text{-三羟基-12-烯-28-乌苏酸}$ 。该化合物的甲酯衍生物 (II b) 曾由日本学者^[9]从 *Hedyotis lawsoniae* 中分到, 并确定了它的结构。II 的 $^1\text{H-NMR}$ (C_5D_5N) δ : 0.91, 1.00, 1.21, 1.27, 1.43, 1.57 ($6\times CH_3, 18\text{ H}$), 2.62 (1 H, d, $J=10.5\text{ Hz}$, $C_{18}\text{-H}$), 3.67 (1 H, d, $J=13\text{ Hz}$, $C_3\text{-H}$), 3.55, 4.44 (各 1 H, d, $J=10.5\text{ Hz}$, $C_{24}\text{-2H}$), 5.46 (1 H, m, $W_{1/2}=7.0\text{ Hz}$, $C_{12}\text{-H}$), $^{13}\text{C-NMR}$ 见表 1。

II a (II 的乙酰化产物): 15 mg II 按常法乙酰化得 12 mg II a, IR cm^{-1} : 3350, 1698 (-COOH), 1725, 1220. $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$) δ : 0.76, 0.88, 0.96, 1.04, 1.09, 1.26 (18 H, $6\times CH_3$), 1.97 (3 H, s, $CH_3\text{-C}\leq O$), 2.05 (6 H,

s, $2\times CH_3\text{-C}\leq O$), 4.22 (2 H, brs, $C_{24}\text{-2}\times H$), 4.82 (1 H, d, $J=10.6\text{ Hz}$, $C_3\text{-H}$), 5.0~5.23 (2 H, m, $C_{2\beta}\text{-H}$ 和 $C_{12}\text{-H}$)。EI-MS m/z : 614(M^+), 203, 189, 133。

II b (II 的甲酯化产物): 20 mg II 按前法甲酯化得 15 mg II b. IR cm^{-1} : 3350 (-OH), 1720, 1225. $^1\text{H-NMR}$ ($CDCl_3$) δ : 0.71, 0.94, 1.08, 1.21 (18 H, $6\times CH_3$), 2.26 (1 H, d, $J=10\text{ Hz}$, $C_{18}\text{-H}$), 3.63 (3 H, s, OCH_3), 3.16 (1 H, d, $J=9.5\text{ Hz}$, $C_3\text{-H}$), 3.36, 4.12 (2 H, d, $J=11.5\text{ Hz}$, $C_{24}\text{-2}\times H$), 5.27 (1 H, br s, $W_{1/2}=7.5\text{ Hz}$, $C_{12}\text{-H}$), EIMS m/z : 502 (M^+), 203, 189, 133。

表 1 化合物 I 和 II 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据 (δppm) (C_6H_5N)^{*}

C 位	化学位移		C 位	化学位移		C 位	化学位移	
	I	II		I	II		I	II
1	42.1	42.5	11	23.7	23.9	21	30.7	31.2
2	66.1	65.4	12	125.4	125.2	22	37.3	37.5
3	74.0	85.6	13	139.1	139.5	23	23.7	23.9
4	45.0	44.0	14	42.4	42.5	24	65.1	68.7
5	49.3	56.5	15	28.7	28.7	25	17.3	17.4
6	18.8	19.3	16	24.8	24.9	26	17.3	17.4
7	33.9	33.9	17	47.9	48.2	27	23.7	23.9
8	40.1	40.0	18	53.4	53.7	28	179.8	181.5
9	47.9	48.2	19	39.9	39.6	29	17.3	17.4
10	38.4	38.3	20	39.4	39.6	30	21.4	21.5

^{*} $^{13}\text{CNMR}$ 的信号归属参考文献^[10]

化合物 III: 无色针晶, mp $256^\circ\text{C}\sim 259^\circ\text{C}$, III 与标准样品熊果酸 Rf 值相同, IR、MS 和 $^1\text{HNMR}$ 光谱数据与熊果酸的一致, 故确定为熊果酸。

化合物 IV: 无色片晶, mp $138^\circ\text{C}\sim 140^\circ\text{C}$, 其 Rf 值与标准样品的 β -谷甾醇一致, 混合熔点不下降, 故确定晶 IV 为 β -谷甾醇。

化合物 V: 白色颗粒状结晶, mp $300^\circ\text{C}\sim 304^\circ\text{C}$, 其酸水解产物为 β -谷甾醇和葡萄糖, 与标准样品的 Rf 值, IR、MS 数据相一致, 故确定为 β -胡萝卜甙。

参考文献

- 1 江苏新医学院. 中药大辞典(上册). 上海: 上海科技出版社, 1977. 440
- 2 林少琴, 等. 福建师范大学学报(自然科学版), 1987, 3

(2):108
 3 黄初升,等.天然产物研究与开发,1992,4(3):27
 4 黄初升,等.云南植物研究,1988,10(1):93
 5 Stanley R J,et al. Aust J Chem,1983,36:2537
 6 姚新生.天然药物化学.北京:人民卫生出版社,1995.
 359

7 Murherjee K S,et al. Phytochem,1982,21(9):2416
 8 Jirku S,et al. Phytochem. 1983,22(10):2547
 9 Tohru K. Chem Pharm Bull,1984,32(10):3906
 10 Seo S,et al. Tetrahedron Letters,1975,(1):7
 (1995-11-13 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of the Aerial Parts of Maohuamihoutao (*Actinidia eriantha*)

Bai Suping, Huang Chusheng, Chen Xihui, et al

Five compounds were isolated from the aerial parts of *Actinidia eriantha* Benth. They were identified as 2 α , 3 α , 24-trihydroxy-urs-12-en-28-oic acid (I), 2 α , 3 β , 24-trihydroxy-urs-12-en-28-oic acid (II), ursolic acid (III), β -sitosterol (IV) and β -daucosterol (V) by chemical and spectral analysis. They were found for the first time in the aerial parts of this plant.

朝鲜槐化学成分的研究

吉林延边医学院(延吉 133000) 曲香芝* 李景道 金光洙 张永鹤

摘要 从豆科植物朝鲜槐 *Maackia amurensis* 树皮的乙醇提取物中,分得 4 种结晶单体,经理化性质和光谱分析,分别鉴定为 β -谷甾醇(I),鸢尾种甾元(tectorigenin, II),kakkatin(III)和鸢尾种甾(tectoridin, IV)。这 4 个化合物均系首次从该植物中分得。

关键词 朝鲜槐 鸢尾种甾元 鸢尾种甾 kakkatin

朝鲜槐 *Maackia amurensis* Rupr. et Maxim. 别名高丽槐、怀槐,是豆科马鞍树属的一种落叶乔木,主要分布于东亚的朝鲜、日本、中国等地。在我国主要分布于东北、内蒙古、河北、山东等省区。其树皮在民间作为祛风湿、消炎、镇痛、健胃、止血等药物广泛利用,疗效甚佳。为了使朝鲜槐这一民间药物得到进一步开发利用,我们开展了对朝鲜槐化学成分的研究,从其树皮乙醇提取物的乙醚、乙酸乙酯萃取物中分离得到 4 种化合物,经理化性质,光谱分析分别鉴定为: β -谷甾醇、鸢尾种甾元、kakkatin、鸢尾种甾,这 4 种化合物均首次从核植物中分离得到。

1 仪器、试剂和材料

WC-1 型显微熔点测定仪(温度计未经校正);Perkin-Elmer 27G 型红外光谱仪;岛津 UV-265 型紫外光谱仪;Jeol GX 270 AM-500 型核磁共振仪,内标为 TMS,溶剂为 DMSO- d_6 ;DMS-DX-300 型质谱仪;ZFQ-85A 旋转蒸发器;柱层析与薄层层析用硅胶均为青岛海洋化工厂生产。

朝鲜槐采集于吉林省汪清县,由延边医学院药用植物学教研室肖慧中副教授及生药学教研室刘永镇教授鉴定为豆科(*Leguminosae*)植物朝鲜槐 *M. amurensis*. Rupr. et Maxim.。

* Address: Qu Xiangzhi, Department of Pharmacology, Yanbian Medical College, Yanji